

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295521

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B	8/04		C 0 3 B	8/04
	20/00			20/00
C 0 3 C	3/06		C 0 3 C	3/06
	4/00			4/00

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-123086	(71) 出願人	390005072 日本石英硝子株式会社 東京都品川区東大井二丁目13番8号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月24日	(72) 発明者	葛 生 伸 千葉県松戸市久保平賀274番地の1 ラミ ーユ松戸ハイライズ1-501

(54) 【発明の名称】 光学用合成石英ガラス及び吸収帯生成防止方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電体バリア放電エキシマランプのように連続的に長時間（数百時間以上）にわたり照射しても、吸収帯の生成のない安定した光学用合成石英ガラス及び220nm及び260nmの吸収帯の生成を同時に防止する方法を提供する。

【構成】 四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解し、直接堆積ガラス化することによる直接法石英ガラスにおいて、酸水素火炎の水素と酸素の比がモル比で2.2以上の条件下で合成し、かつOH基を800ppm以上含有したものを熱処理してなる光学用合成石英ガラス及びエネルギー線長時間照射による吸収帯の生成を防止する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解し、直接堆積ガラス化することによる直接法石英ガラスにおいて、酸水素火炎の水素と酸素の比がモル比で2.2以上の条件下で合成し、かつOH基を800ppm以上含有したものを熱処理してなる光学用合成石英ガラス。

【請求項2】 熱処理雰囲気が不活性ガスである請求項1記載の光学用合成石英ガラス。

【請求項3】 不活性ガスがヘリウムである請求項2記載の光学用合成石英ガラス。

【請求項4】 熱処理雰囲気が還元雰囲気である請求項1記載の光学用合成石英ガラス。

【請求項5】 熱処理雰囲気が非還元性雰囲気である請求項1記載の光学用合成石英ガラス。

【請求項6】 熱処理温度が800℃以上である請求項2～5のいずれかに記載の合成石英ガラス。

【請求項7】 石英ガラス中のOH基濃度を800ppm以上とし、かつ、酸・水素火炎の水素と酸素の比がモル比で2.2よりも過剰の水素の存在下で合成しさらに熱処理することによって、エネルギー線長時間照射による吸収帯の生成を防止する方法。

【請求項8】 吸収帯がE' センターによる220nm付近にピークをもつもの及び/または260nm付近にピークをもつものである請求項7記載の吸収帯の生成を防止する方法。

【請求項9】 エネルギー線が電磁波である請求項7記載の吸収帯生成を防止する方法。

【請求項10】 電磁波が紫外線である請求項9記載の吸収帯生成を防止する方法。

【請求項11】 紫外線がエキシマレーザーおよび/またはエキシマランプである請求項10記載の吸収帯生成を防止する方法。

【請求項12】 エキシマレーザーがArFエキシマレーザーおよび/またはKrFエキシマレーザーである請求項11記載の吸収帯生成を防止する方法。

【請求項13】 エキシマランプがKrClおよび/またはXe₂である請求項11記載の吸収帯生成防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、合成石英ガラス、特に紫外線領域、例えば、エキシマレーザーなどに使用される光学部品、超LSI用フォトリソマスク基板、超LSI用ステッパー用光学材料、誘電体バリア放電エキシマランプ管材等に使用される特に連続的に長時間にわたり照射しても、吸収帯の生成や発光のない安定した光学用合成石英ガラス及び吸収帯生成防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エキシマレーザーを用いた超LSI製造

プロセスやCVDプロセスなどが発展し、エキシマレーザー用光学材料に対する要求が特に高まっているが、近年、誘電体バリア放電エキシマランプが開発され、エキシマレーザーと比較して手頃な遠紫外線光源として注目されている。

【0003】 エキシマレーザーは、希ガスとハロゲン、あるいは希ガス、ハロゲン単体を用いたガスレーザーで、ガスの種類によりXeFエキシマレーザー(350nm)、XeClエキシマレーザー(308nm)、KrFエキシマレーザー(248nm)、KrClエキシマレーザー(220nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)及びF₂エキシマレーザー(157nm)などがある。

【0004】 また、誘電体バリア放電エキシマランプは、エキシマレーザー用と同様のガスを封じ込んだ石英ガラス管を挟んで高電圧を印加することにより発光を得るランプで、Xe₂(172nm)、KrCl(220nm)、XeCl(308nm)などが市販されている。

【0005】 エキシマレーザーのうち、発振効率とガス寿命の点からXeClエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーが有利である。さらに、半導体素子の製造工程で用いられる光源としては、KrFエキシマレーザーおよび、ArFエキシマレーザーが注目されている。

【0006】 ArFエキシマレーザーやKrFエキシマレーザーは、従来の水銀ランプなどの輝線を用いた光源と比較すると、波長が短く、エネルギー密度がはるかに高いため、ステッパーなどの石英ガラス製の光学部品に対して損傷を与える可能性が大きい。事実、合成石英ガラスにエキシマレーザーを照射したり、合成石英ガラス製フォトリソマスク基板にプラズマエッチングやスパッタリングを実施すると、吸収帯が形成され、その結果として、発光が発生したりするという欠点を有していた。

【0007】 また、誘電体バリア放電エキシマランプにおいてもそのパワーは低いものの連続的に長時間使用するため、そのランプ管や窓材に使用した場合、吸収帯が形成され、その結果として、発光が発生するという同様の問題が生ずる。

【0008】 このような合成石英ガラスフォトリソマスク基板がプラズマエッチングやスパッタリングを受けて吸収帯を形成するような石英ガラスを予め判別する方法として、合成石英ガラスにエキシマレーザーを照射し、赤色の発光が生じるか否かによって、有害な吸収帯が形成されるか否かを判別する方法(特開平1-189654号公報:合成石英ガラスの検査方法)が開示されている。

【0009】 また、特開平1-201664号公報(合成石英ガラスの改質方法)には、四塩化珪素を化学量論的比率の酸水素火炎中で加水分解して得られた合成石英ガラスを水素ガス雰囲気中で熱処理することによっても

赤色発光のない合成石英ガラスに改質できることが開示されている。

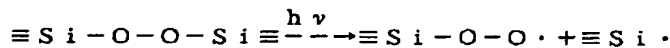
【0010】さらに、特開平2-64645号公報（紫外域用有水合成石英ガラス及びその製法）には、四塩化珪素を酸水素火炎で加水分解する際、バーナーに供給する酸水素火炎の水素ガスと酸素ガスの比（ H_2/O_2 ）を化学量論的必要量比よりも大きくする、すなわち、水素の量を化学量論的必要量より過剰の還元雰囲気にするることにより、260nmの吸収帯の生成およびそれに伴う合成石英ガラスの650nmの赤色発光を防止できることが示されており、同時に、この製法によって得られた合成石英ガラスは、200nmでの透過率が低下するので、これを防止するため、四塩化珪素に同伴ガスとして、不活性ガスを使用することが開示されている。

【0011】このように、還元雰囲気下で合成した合成石英ガラスは、KrFエキシマレーザーに対しては、耐久性を有するが、より短波長のエキシマレーザーであるArFエキシマレーザーを照射すると220nm付近にピークを有する吸収帯が生じ、エキシマレーザービームの透過率の低下をもたらすという欠点があった。

【0012】そこで、特開平4-21540号公報及び特開平4-130031号公報に開示されるように、水素過剰の酸水素火炎で合成した石英ガラスをさらに非酸化性の雰囲気中で熱処理することにより、吸収帯の生成を防止することが開発された。

【0013】しかしながら、以上述べたような方法によってもロット間のばらつきがあり、非還元性の雰囲気下での熱処理でも改質が不完全なこともあることがわかった。

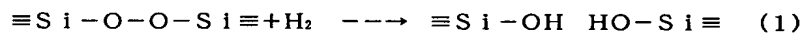
*



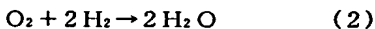
の反応によりパーオキシラジカルが発光中心となる。

【0018】一方、酸素分子が前駆体の場合は酸素分子がオゾンに変換され、発光中心（カラーセンター）になると考えられている。すなわち、以下の反応がおこなわれている。

※



となり、あるいは、石英ガラス中の過剰の溶存酸素は水素と結合して水となり発光中心が減少して発光は抑制される。この反応を（2）式で示す。



【0020】しかし、この方法は、改質効果が継続的に発揮できず、種々の影響因子によって改質効果が消滅することがある。例えば、前記の方法で合成石英ガラスを大気中で熱処理すると、改質効果が消滅し、エキシマレーザーの照射や、スパッタリング、プラズマエッチングなどを行うと、再び650nmの発光が発生するようになってしまう。

【0021】また、特開平2-64645号公報に開示された方法によって製造された合成石英ガラスでは、再

*【0014】一方、合成石英ガラスの発光、吸収の理論的説明は未だ十分にはなされていないが、合成石英ガラスの欠陥構造に起因し、荷電粒子線、電子線、X線、 γ 線、そして、高い光子エネルギーを有する紫外線などによる一光子吸収あるいは多光子吸収によって、色中心が生成されるためと考えられている。

【0015】石英ガラスの吸収、発光という分光学的性質は、現在のところ、次のように説明される。

a) 酸素過剰

10 合成石英ガラスの製造において、酸水素火炎の酸素が過剰な場合、すなわち、 $H_2/O_2 < 2$ となるような時は、エキシマレーザーなどの照射によって、260nmの吸収帯が生じ、それに伴って650nmの赤色発光帯が生成する。

b) 水素過剰

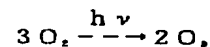
逆に酸水素火炎が水素過剰の場合（ $H_2/O_2 > 2$ ）、合成石英ガラス中に過剰の水素が残存し、220nmの吸収帯の生成およびそれに伴う280nmの発光帯が見られる。

20 【0016】260nmの吸収帯の生成およびそれに伴う650nmの赤色発光の原因として考えられることは、酸素過剰の条件下で石英ガラスを合成したことによるパーオキシリンケージの存在と石英ガラス中に溶存する酸素分子の存在である。

【0017】パーオキシリンケージの存在の場合は、石英ガラスに照射したX線や紫外線などの高い光子エネルギーを有する電磁波によってパーオキシリンケージが発光中心の前駆体となり、

【化1】

※【化2】



【0019】この合成石英ガラスに水素熱処理を施すと、

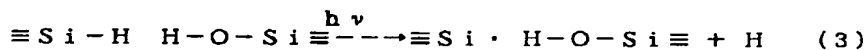
熱処理をおこなっても、エキシマレーザー照射時の260nmの吸収帯の生成および650nmの赤色発光帯は観測されない。しかし、さらに詳細に検討すると、この方法によって製造した合成石英ガラスにArFエキシマレーザーを照射すると、280nmに強い発光帯が生じ、220nmに吸収帯が生成されることが判明した。また、ArFエキシマレーザーを照射し220nm吸収帯が生成するに伴ってArFエキシマレーザー自身の透過率も低下する。

【0022】また、KrFエキシマレーザー照射した場合は、短時間の照射（略10³ショット）では280nmの発光帯、および220nmの吸収帯は生ぜず、KrFエキシマレーザー自身の透過率低下もみられないが、

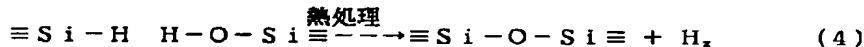
これを長時間にわたり照射（10⁶ショット以上）すると、ArFエキシマレーザを照射時に同様に280nmの発光帯、及び220nmの吸収帯が生じるようになる。

【0023】このため、化学量論的必要量より水素過剰で製造すると260nmの吸収帯の生成、及びこれに伴う650nmの赤色発光防止のためには有効であるが、ArFエキシマレーザの照射およびKrFエキシマレーザの長時間照射には適さないことになる。

【0024】220nmの吸収帯は $\equiv \text{Si} \cdot$ 構造を持ったE'センターと呼ばれている欠陥構造が原因であることが知られている（D. L. Griscom, セラミ*



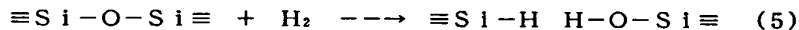
【化4】



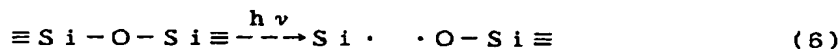
【0026】以上の機構により、 $\equiv \text{Si}-\text{H} \quad \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ の構造が合成石英ガラスから除去され、E'センターの生成が抑止されと考えられ、このことは、合成石英ガラスのArFエキシマレーザの照射による650nmおよび280nmにおける発光帯の生成および260nmと220nmの吸収帯の生成を抑止した光学特性を示す合成石英ガラスとして、特開平4-21540号公報及び特開平4-130031号でその技術的效果が明確にされた。

【0027】これは、石英ガラスの合成方法において、溶存する酸素分子(O₂)が1×10¹⁷個/cm³以下となるようにこの合成石英ガラスを非還元性の雰囲気中、または、真空中において、200～1200℃で熱処理するものである。

【0028】しかしながら、以上述べたような方法によってもロット間のばらつきがあり、非還元性の雰囲気下での熱処理でも改質が不完全なこともあることがわかった。そこで、本出願人は、特開平6-199531号公報*



【0031】この構造を有する合成石英ガラスにエキシマレーザを照射すると、前記の式(3)の反応で、E'センター($\equiv \text{Si} \cdot$)が生成される。この前駆体である $\equiv \text{Si}-\text{H} \quad \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 構造を除去するためには、特開平4-21540号、特開平4-130031号に示すごとく、適当な雰囲気中で熱処理することによ



【0032】このように、酸水素火炎を水素過剰としても石英ガラス中に $\equiv \text{Si}-\text{H} \quad \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 構造を生成させないためには、歪んだ結合を少なくすることが有効で、これは、石英ガラス中のSi-OHの濃度を高くすることによって達成できる。このように、Si-OHの濃度を高くすると、石英ガラスをある温度に保

* ック協会学術論文誌、99巻923ページ参照。)

【0025】E'センターの前駆体としては、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ が考えられ、還元雰囲気下で合成した石英ガラス中では、式3のような機構でE'センターが生成され、さらに、熱処理によるE'センターの生成防止のメカニズムとして式4のようなメカニズム(式(4)参照)が提示される(N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review Vol. B44 pp. 9265-9270参照)。

【化3】

※報に開示されるように、OH基の含有量を1000ppmにすることにより、ArFエキシマレーザ照射による吸収帯の生成を防止することを見いだした。

【0029】また、さらにOH含有量が高くなると、KrFエキシマレーザ照射時に赤色発光が生ずることが見出され、これを防止するため、OH基の含有量が1000ppm以上の直接法合成石英ガラスを800℃以上の温度で熱処理することにより、ArFエキシマレーザ照射時による吸収帯の生成を防止するとともに、KrFエキシマレーザ照射時の赤色発光を防止する方法を開発した(特開平6-287022号公報)。

【0030】つまり、石英ガラス中にはSi-O-Siの結合角が平衡値(約143度)から大きくずれた結合が多く存在しているため、合成時の酸水素火炎の水素の量を化学量論的必要量よりも過剰にすると、水素分子が石英ガラス網目を拡散しうするため、これらの歪んだ結合と水素が下記の式(5)で示す反応が進行し、 $\equiv \text{Si}-\text{H} \quad \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 構造が生成される。

★前駆体の除去が可能となる。ところが、もともとの石英ガラスの結合構造が歪んでいるため、熱処理による前駆体の除去は不完全であり、また、歪んだSi-O-Si結合も式(6)に示すようにE'センターの前駆体となる。

【化5】

たとき準平衡に近づく時間を短縮でき、このため、石英ガラス中のSi-O-Si結合角の緩和が促進され、結果として歪んだ結合の分布割合を少なくすることにより、熱処理においても周辺の構造の緩和も容易になり、前駆体が除去される。

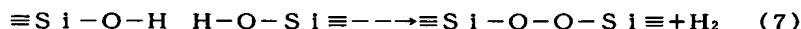
【0033】すなわち、石英ガラス中のOH基の濃度を

上げ、Si-OHの濃度を高くすることによって石英ガラス中のこの歪んだ結合の濃度が減少し、歪んだ構造に基づくE' センターの生成が防止されるので、エキシマレーザーに対する透過率の低下が生じない安定した光学用合成石英ガラスを得ることができるのである。

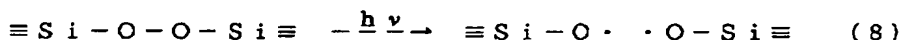
【0034】

【発明が解決しようとする課題】しかし、OH含有量を高くすると、酸素が過剰の雰囲気中で合成した場合ほど赤色発光は強くないが、高いエネルギー密度のエキシマレーザーを照射すると赤色発光が生じ、安定してエキシマレーザー用光学部材を得ることができない場合がある。このことは、以下のように説明できる。

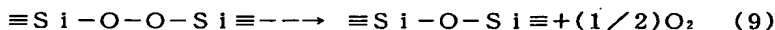
【0035】KrFおよびArFエキシマレーザーを照射したときに生じる220nm吸収帯の強度のOH基濃度依存性を調べたところ、OH基濃度が1000ppmのものに対して吸収帯が生成しないことがわかった。し*



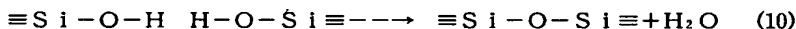
【0037】ここでSi-O-O-Si構造はパーオキシリンケージとよばれ、非架橋酸素説に基づくならば、これから、エキシマレーザーの照射により式(8)のよ※20



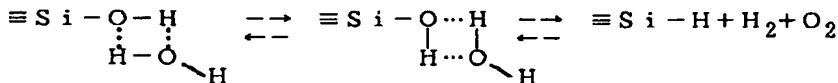
【0038】また、パーオキシリンケージからガラス生成後冷却時に次のようなメカニズムにより溶存酸素が生★



【0039】このほかに、Si-OH対から水素がと☆れる、式(10)のように脱水縮合が生じることも考えら☆



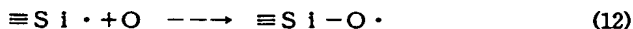
【0040】このとき、右辺のH₂O分子は、ガラス網目中を拡散しにくい、その大部分はガラス網目構造中に閉じこめられる。このようにして生成したH₂O分子も以下のようなメカニズムにより、赤色発光の前駆体となりうる(N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review, vol. B45, pp. 2050-2054 ◆



(11)

ここで、…は水素結合をあらわす。H₂はガラス網目中を拡散できるが、O₂は拡散しにくい、ため取り残される。この残存O₂分子が赤色発光の前駆体となる。

【0042】ここで、水素拡散後、O₂分子とともに≡Si-H構造が残存する。これは、(3)式に示すよう*



【0043】しかし、酸素過剰の雰囲気中で合成し赤色発光がきわめて強い石英ガラスにおいては、溶存オゾン分子により260nmに吸収帯が生成し、同時に≡Si-O・によるきわめて弱い吸収帯が625nm付近に観測

*かしながらOH基濃度が高くなると赤色発光が生じやすくなる。赤色発光の発生のメカニズムについては、前述したとおり諸説がある(D. L. Griscom, セラミックス協会学術論文誌、99巻、p. 923参照)。すなわち、非架橋酸素欠陥(≡Si-O・)によるもの、ガラス中に溶損した酸素によるものなどの説があるが、何れの説においても、ガラス中に存在する化学量論的に過剰な酸素が関係している。

【0036】また、OH濃度と赤色発光強度の関係は、次のようなメカニズムによるものと考えることにより説明される。OH基濃度が高くなると≡Si-O-H H-O-Si≡のようにSi-OH構造が対になる確率が高くなる。そこで、ガラス製造時には、かなりの時間高温にさらされているため、式7のような反応が進行するものと考えられる。

※うな非架橋酸素が生じ赤色発光する。

【化6】

★成し、それが式9のように赤色発光の原因となることも、考えられる。

☆れる。

◆4(1992)。

【0041】(10)式の反応によって生成したH₂Oの近傍にたまたまSi-OH基が存在すると、たがいに水素結合によってくっつき、この水素結合した構造は電子の非局在化によって、下記式(11)の構造の組み替えが起こる。

【化7】

*に、E' 中心の前駆体となりうる。しかしながら、エキシマレーザー照射時には、O₂分子も光分解するため、次の式12のような非架橋酸素欠陥ができ、このため、220nmの吸収帯は生成しなくなる。

される(N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review, vol. B45, pp. 2050-2054 (1992))。

【0044】これに対して、これを水素過剰の雰囲気下で合成した場合、赤色発光が観測されても、比較的弱く、260nmおよび625nmの吸収帯は観測されない。OH基濃度と赤色発光の関係はいずれにしても、赤色発光が生じるためには、ガラス生成過程でSi-OH対からの水素の脱離が関係しており、このため、赤色発光を防止するために、水素中で熱処理することにより再び生成した前駆体を安定化することが有効となる。

【0045】本出願人は、四塩化珪素を化学量論的比率の酸水素火炎中で加水分解して得られた合成石英ガラスを水素ガス雰囲気中で熱処理することによっても赤色発光の無い合成石英ガラスに改質することを特開平1-201664号ですでに開示した。しかし、水素熱処理したガラスを大気中でアニールすると再び赤色発光が生じる。これは、これらの対象とする石英ガラスがもともと酸素過剰の雰囲気下で合成され、大過剰の酸素分子が溶損していると考えられるからである。そこで、水素熱処理を行うとガラス中に多量のH₂O分子が生成し、これをアニールすると再び酸素が生成するものと考えられる。

【0046】さらに、石英ガラスを水素過剰の条件下で合成したものをを用いれば、赤色発光強度は酸素過剰の条件下で合成した石英ガラスに較べて格段に弱くなり、260nmの吸収帯も観測されなくなる。それをさらに水素ガス雰囲気中で熱処理すれば、赤色発光は発生しなくなる(特開平6-287022号公報)が、このとき、水素処理により(4)式の逆反応が生じることが懸念されるが、ガラス網目構造中に存在している水素は、Si-O-Siの結合角が平衡値(143°)から大きくずれたものとのみ反応し、熱効果によりも逆に(4)式の反応が進行し、220nmの吸収帯の生成を防止するとともに赤色発光が抑止される。このとき、水素処理の条件は、800℃以上が好ましいが、900℃以上になると短時間処理も可能になる。

【0047】この特開平6-287022号のように、OH基を多くすると赤色発光が生成し、これを水素中で800℃以上の温度で熱処理すると一旦赤色発光は防止できるが、その後さらに長時間の照射を繰り返すと、220nmの吸収や再び赤色発光が生じ、長時間照射を受ける光学材料としての使用した場合の耐久性に問題があることがわかった。

【0048】本発明は、先の特開平6-287022号を改良し、誘電体バリア放電エキシマランプのように連続的に長時間(数百時間以上)にわたり照射しても、吸収帯の生成のない安定した光学用合成石英ガラス及び220nm及び260nmの吸収帯の生成を同時に防止する方法を提供することを目的とする。

【0049】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、四塩

化珪素を酸水素火炎中で加水分解することにより、直接堆積ガラス化してなる石英ガラスの合成方法において、合成時の酸水素火炎の水素と酸素の比をモル比で2.2以上に設定し、かつ、OH含有量を800ppm以上含有したものを熱処理すれば、赤色発光の前駆体の生成を防止するとともに、熱処理によってE'センターの前駆体を除去し上記課題を解決することができるのと知見を得て、本発明を完成したものである。

【0050】

10 【作用】四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解する石英ガラスの合成方法において、水素と酸素の比をモル比で>2とし、かつOH含有量を1000ppm以上にすると、ボンドの解裂による220nm吸収帯の生成が少なくなることを見出した。

【0051】しかしながら、OH基を多くすることにより、赤色発光が生成し、これを水素中で800℃以上の温度で熱処理することにより、赤色発光は防止できるが、長時間の照射を繰り返すと、220nmの吸収が生じるばかりでなく、赤色発光も再び生じることが知見された。これは、長時間の照射に伴い、(6)式の反応が進行し、≡Si・により、220nmの吸収帯が生成し、≡Si・により260nmの吸収帯に起因する赤色発光が生じるためと考えられる。また、水素処理によって、H₂Oとなって安定化した溶存酸素が長時間照射の熱および光化学的变化によって(11)の反応が除々に進行し、溶存O₂および(11)式の右辺の≡Si-Hが前駆体となってE'センターが生成するものと考えられる。

20 【0052】赤色発光を防止するためには、OH含有量を減らし、且つ合成時の雰囲気の水素含有量を増やしてやればよいのであるが、OH含有量を減らし、合成時の雰囲気の水素の割合を増すと、≡Si-H H-O-Si≡構造が多くでき、それに伴ってE'中心の生成が生じる。これを除くためには雰囲気中で熱処理を行なうのであるが、ガラス中のOH量が略800ppmより少なくなると、歪んだボンドの割合が多く、≡Si-H H-O-Si≡構造が安定となるため、除去効果は弱くなる。このことから、酸水素火炎の水素過剰雰囲気下の条件を水素と酸素の比がモル比で2.2以上という特定した条件下で合成し、かつOH基を800ppm以上含有したものを熱処理すれば、長時間の照射に対しても220nm及び260nmの吸収帯の生成がなく安定した材料が得られることが判明した。

【0053】熱処理雰囲気は、ヘリウム等の不活性ガス、還元雰囲気、非還元性雰囲気を利用できる。水素雰囲気中での熱処理でも、220nm吸収帯の生成防止効果は認められるが、吸収帯が防止できるのは、OH含有量が特開平6-287022号公報に示すように1000ppm以上のものに限定される。これをさらに検討した結果、He中で熱処理すると220nm吸収帯生成の

下限を800ppmに低減できることが明らかになった。しかしながら、He処理では、若干の赤色発光が生じるので、これを防止するために水素と酸素の比がモル比で2.2以上に設定すれば良いことが判明した。

【0054】

【効果】合成時の水素/酸素比をモル比で2.2以上に設定し、さらにOH含有量が800ppm以上のものを熱処理することにより、KrF及びArFエキシマレーザを長時間照射しても、石英ガラスに吸収帯の生成がなく安定した光学用合成石英ガラスが得られ、連続的に長時間にわたり照射を受ける誘電体バリア放電エキシマランプ等に有効に利用することができる。

【0055】また、石英ガラス中のOH基濃度を800ppm以上とし、かつ、酸・水素火炎の水素と酸素の比がモル比で2.2よりも過剰の水素の存在下で合成したものを熱処理することによって、電磁波、ArF、KrFエキシマレーザまたはKrCl、Xe₂等のエキシマランプの紫外線等のエネルギー線の長時間照射で、E' センターによる220nm付近にピークをもつ吸収帯及び260nm付近にピークを持つ吸収帯の生成を防止する方法としても用いることができる。

【0056】

* 【実施例】

実施例1

直接堆積ガラス化法において、四塩化珪素を水素と酸素の割合を表1に示す化学量論的必要量より過剰水素のモル比の酸水素火炎で加水分解し、かつ石英ガラスの合成時に不活性ガスを含むバーナーの反応条件および排ガスの排気条件を調整することによってOH濃度を調整し、石英ガラスA~Mを合成した。

【0057】得られた合成石英ガラスの試料A~Mからそれぞれ略10mm×10mm×30mmの試験片を2個切り出し、1個についてHeガス中で900℃×5時間熱処理を行い、各サンプルを得た。各サンプルにArFエキシマレーザ、100mJ/cm²、100Hzを照射し、照射前および10⁵ショット照射後の吸収を測定し、熱処理前後における220nmにおける内部吸収係数を求めた。また、試料から切り出した他の1個について、KrF、25Hz、1.5分間照射したときの赤色発光が認められる最低のエネルギー密度を測定した。その結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

表 1

試料	O H P P M	H ₂ / O ₂	ArF誘起吸収(10 ⁻³ cm ⁻¹)		KrF誘起赤色発光 (J/cm ²)	
			処 理 前	処 理 後	処 理 前	処 理 後
A	660	2.3	5.1	3.3	0.70	0.60
B	680	2.3	5.0	2.8	0.60	0.60
C	700	2.3	4.5	1.2	0.50	0.50
D	780	2.3	4.5	0.3	0.50	0.50
E	800	2.3	4.1	n. d.	0.50	0.40
F	900	2.3	3.2	n. d.	0.40	0.40
G	1000	2.3	2.0	n. d.	0.30	0.30
H	670	2.1	5.2	3.0	0.40	0.40
I	710	2.1	4.7	1.5	0.40	0.30
J	770	2.1	4.3	0.5	0.30	0.30
K	810	2.1	3.9	n. d.	0.20	0.15
L	950	2.1	2.3	n. d.	0.20	0.15
M	1030	2.1	1.8	n. d.	0.15	0.10

【0059】この結果、水素と酸素の割合をH₂/O₂=2.1で合成したものは、OH基800ppm以上で熱処理した場合、ArFエキシマレーザ照射による吸収は認められなかったものの、赤色発光が生じる最低エネルギー密度は200mJ/cm²未満であったが、H₂/O₂=2.3で合成したものは、ArFエキシマレーザ

照射による吸収が生成しないと同時に、KrFエキシマレーザ照射による赤色発光が生じる最低エネルギー密度も200mJ/cm²以上と高品質特性を満足するものであった。

【0060】実施例2

実施例1に準じて、水素と酸素の割合をH₂/O₂=2.

13

3で合成し、OH基を800ppm含有するガラスをHe中で900℃、1時間熱処理したサンプルXと、水素と酸素の割合を $H_2/O_2=2:1$ で合成し、OH基を1020ppm含有するサンプルYを得て、これを25mm×50mm×1tの形状に加工し、表面を光学研磨したのち、エキシマレーザーの光路にビームと45°の角度をなすようにセットし、エキシマレーザーのパワーをモニターするビームスプリッタとして使用した。通常の検査に、ArF、100mJ/cm²、100Hzでの発振と、KrF100mJ/cm²、25Hzでの発振

14

とほぼ同パルス発振するような条件下で運転し、レーザーのパルスカウンターが10⁸ショットとなった時点で取り外し、エキシマレーザービームが照射された部分と照射の差スペクトルを測定した。

【0061】この結果、サンプルYでは220nmをピークとする吸収帯が生成し、220nmにおいて透過率が10%低下し、また、エキシマレーザー照射時に発光を観察したところ赤色発光がみとめられた。これに対して、サンプルXでは、透過率低下が3%程度で、はっきりした発光は認められなかった。

10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-295521

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C03B 8/04

C03B 20/00

C03C 3/06

C03C 4/00

(21)Application number : 07-123086

(71)Applicant : NIPPON SEKIEI GLASS KK

(22)Date of filing : 24.04.1995

(72)Inventor : KUZU SHIN

(54) SYNTHETIC QUARTZ GLASS FOR OPTICAL USE AND PREVENTING METHOD OF FORMATION OF ABSORPTION ZONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a stable synthetic quartz glass for optical use free from the formation of absorption zone even after the continuous and long term (continuously several hundred hours) irradiation such as a dielectric barrier discharge excimer lamp and simultaneously to prevent the formation of absorption zones at 220nm and 260nm.

CONSTITUTION: In the quartz glass obtained by hydrolyzing silicon tetrachloride in oxyhydrogen flame to directly deposit and vitrify, this synthetic quartz glass for optical use is synthesized under a condition of ≥ 2.2 in the molar ratio of hydrogen to oxygen in the oxyhydrogen flame and by heat treating the resultant quartz glass containing ≥ 800 ppm OH group and is prevented from the formation of absorption zones caused by the long term irradiation with energy rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office